

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE UM SURFACTANTE
GÊMEO ANIÔNICO E DE SUAS MISTURAS BINÁRIAS
COM SURFACTANTES CONVENCIONAIS**



03739214

RELATÓRIO DE ESTÁGIO QMC 5510

**ALUNA: CARLA APARECIDA DIAN DE MELLO
ORIENTADORA: VERA LÚCIA AZZOLIN FRESCURA**

Florianópolis, setembro de 2002

Agradecimentos

No momento em que me encontro a um passo de concretizar a busca de um ideal maior, a conclusão do curso Bacharelado em Química, gostaria de agradecer a todos que colaboraram para a concretização deste sonho, especialmente:

A Deus por me iluminar sempre em todas as horas de minha vida, principalmente nos momentos mais difíceis.

À minha mãe Suzana e à minha irmã Muriel pela paciência, compreensão e amor sempre presentes.

À minha orientadora Vera pela amizade, confiança e orientação segura.

Ao Marcos André, Ângelo Ruzza e a Domingas pela experiência compartilhada.

Aos professores do departamento em especial à professora Dilma, pelas valiosas contribuições e estímulo.

Ao Departamento de Química, em especial ao professor Valdir Correia pela amizade e apoio.

Aos meus amigos do curso de Química.

Finalmente, agradeço a todas as pessoas que de uma forma ou de outra me auxiliaram na concretização deste ideal.

ÍNDICE GERAL

| | |
|---|----|
| Agradecimentos..... | ii |
| Lista de Figuras..... | iv |
| Lista de Tabelas..... | v |
| 1. Resumo..... | 01 |
| 2. Objetivos..... | 02 |
| 3. Introdução..... | 03 |
| 3.1. Luminescência..... | 09 |
| 3.2. Sondas Moleculares..... | 11 |
| 4. Materiais e Métodos..... | 12 |
| 4.1. Materiais..... | 12 |
| 4.2. Preparação do Gêmeo 10-6-10..... | 13 |
| 4.3. Métodos..... | 14 |
| 5. Resultados e Discussões..... | 18 |
| 5.1. Concentração Micelar Crítica para o surfactante 10-6-10..... | 18 |
| 5.2. Concentração Micelar Crítica para o sistema misto 10-6-10/SDS..... | 18 |
| 5.3. Concentração Micelar Crítica para o sistema misto 10-6-10/SB3-14..... | 20 |
| 5.4. Misturas de pH aparente em misturas de 10-6-10 e SB3-14..... | 22 |
| 5.5. Número de Agregação Médio..... | 24 |
| 5.6. Estudo da micropolaridade utilizando pireno monomérico..... | 26 |
| 6. Conclusões..... | 28 |
| 7. Referências Bibliográficas..... | 29 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Diagrama de fases para um sistema ternário | 04 |
| Figura 2: Corte de uma micela esférica segundo modelo de Gruen..... | 05 |
| Figura 3: Diagrama de Jablonski..... | 10 |
| Figura 4: Valores de condutividade específica em função da concentração do surfactante gêmeo 10-6-10..... | 18 |
| Figura 5: Valores experimentais de cmc para a mistura de SDS e 10- 6-10 em função da fração molar do 10-6-10..... | 19 |
| Figura 6: Tensão superficial em função da concentração total da mistura [SB3-14 + 10-6-10]..... | 20 |
| Figura 7: Valores das cmc experimentais da mistura de SB3-14 e 10- 6-10 em função da fração molar do 10-6-10 | 21 |
| Figura 8: Efeito da variação da fração molar de gêmeo sobre o espectro de absorção de DPA | 23 |
| Figura 9: Variação do pH aparente em função da fração molar do gêmeo em misturas de [SB3-14+10-6-10] = 0,1 mol.L ⁻¹ , estimado utilizando a sonda DPA..... | 24 |
| Figura 10: Efeito da concentração do 9-metil antraceno na intensidade do sinal de fluorescência do Ru [(bipy) ₃] ²⁺ , na presença de 0.015 mol.L ⁻¹ de gêmeo | 25 |
| Figura 11: Efeito na intensidade luminescente do pireno (1,3.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹) em diferentes frações molares de gêmeo nas misturas [10-6- 10+SB3-14]=0,1 mol.L ⁻¹ , em tampão borato, 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 9,0..... | 26 |
| Figura 12: Efeito da fração molar do gêmeo 10-6-10, nas razões de intensidade de luminescência entre as bandas I ₁ e I ₃ do pireno, para as misturas [gêmeo+SB3-14] = 0,1 mol.L ⁻¹ , em tampão borato 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 9,0..... | 27 |
| Figura 13: Efeito da fração molar do gêmeo 10-6-10, nas razões de intensidade de luminescência entre as bandas I ₁ e I ₃ do pireno, para as misturas [gêmeo +SB3-14] = 0,1 mol.L ⁻¹ | 27 |

APÊNDICE

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Valores de cmc em função da fração molar de 10-6-10 em misturas de SDS/10-6-10, tampão borato 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 9,0..... | 31 |
| Tabela 2: Valores de cmc em função da fração molar de 10-6-10 em misturas de SB3-14/10-6-10, tampão borato 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 9,0... | 31 |
| Tabela 3: Valores de pHap estimados através da sonda DPA nas diferentes frações molares do Gêmeo, para as misturas [Gêmeo+SB3-14]= 0,1 mol.L ⁻¹ , tampão borato 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 9,0..... | 32 |
| Tabela 4: Luminescência do Ru [(bipy) ₃] ²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0,015 mol.L ⁻¹ de gêmeo..... | 33 |
| Tabela 5: Luminescência do Ru [(bipy) ₃] ²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0,003 mol.L ⁻¹ de gêmeo..... | 34 |
| Tabela 6: Luminescência do Ru [(bipy) ₃] ²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0,1 mol.L ⁻¹ de gêmeo..... | 35 |
| Tabela 7: Luminescência do Ru [(bipy) ₃] ²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0,1 mol.L ⁻¹ de gêmeo. Tampão borato, 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 9,0..... | 36 |
| Tabela 8: Valores das razões I ₁ /I ₃ do pireno nas diferentes frações molares do Gêmeo, para [gêmeo + SB3-14]= 0,1 mol.L ⁻¹ em tampão borato 0,01 mol.L ⁻¹ , pH 9,0 | 37 |
| Tabela 9: Valores das razões I ₁ /I ₃ do pireno nas diferentes frações molares do Gêmeo, para [gêmeo + SB3-14]= 0,1 mol.L ⁻¹ | 37 |

1. RESUMO

O surfactante do tipo dimérico ou gêmeo, di-n-decil-1,6-hexil bisfosfato dissódico (10-6-10), foi preparado a partir da reação do bistetrametilamônio decilfosfato com 1,6-dibromohexano.

Na presença de tampão borato $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,0, o valor da concentração micelar crítica (cmc), obtido por condutimetria para o 10-6-10 foi de $0,0015 \text{ mol.L}^{-1}$, que é aproximadamente 100 vezes menor que aquele obtido para o surfactante monomérico decilfosfato ($0,120 \text{ mol.L}^{-1}$) nas mesmas condições de pH. Estes resultados evidenciam as melhores propriedades tensoativas dos surfactantes diméricos.

Foram determinados os valores de cmc para as misturas binárias de 10-6-10 com o dodecilsulfato de sódio, SDS, e com a sulfobetaina n-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato, SB3-14, em função da fração molar de 10-6-10.

O sistema 10-6-10/SDS mostrou um comportamento de mistura ideal, enquanto o sistema 10-6-10/SB3-14 mostrou sinergismo na formação da micela mista. Usando a teoria da solução regular determinou-se um valor de -4,7 para o parâmetro de interação molecular, β . Este efeito tem sido racionalizado em termos de interações eletrostáticas entre os grupos amônio e fosfato nos dois surfactantes.

Foram determinados os valores de pH aparente e de micropolaridade para misturas dos surfactantes gêmeo 10-6-10 e a sulfobetaina SB3-14, como uma função da fração molar do surfactante gêmeo. Os valores de pH aparente foram estimados utilizando como indicador o brometo de 1-dodecil-4-piridiniumaldoxima (DPA). As medidas de micropolaridade foram estimadas a partir da razão das intensidades de fluorescência das bandas I e III do pireno monomérico.

O enriquecimento no conteúdo do surfactante gêmeo (aniônico) na micela mista aumenta a densidade de carga negativa na superfície micelar, diminuindo assim a concentração do íon OH^- devido à repulsão eletrostática

deste com a superfície, diminuindo o pH aparente e aumentando a polaridade no sítio de solubilização do pireno.

O número de agregação médio para o surfactante gêmeo foi avaliado (método de Turro) nas concentrações de 3, 10 e 67 vezes a cmc. Os valores encontrados foram 12, 21 e 48 respectivamente.

2. OBJETIVOS

- Preparar o surfactante di-n-decil- 1,6-hexil bisfosfato dissódico;
- Estimar os valores para as concentrações micelares críticas (cmc) tanto para os componentes individuais como para as misturas, e consequentemente, o parâmetro de interação molecular, β ;
- Determinar o número de agregação micelar médio para o gêmeo;
- Monitorar o pH aparente em misturas de SB3-14 e 10-6-10 em função da fração molar do gêmeo;
- Investigar a micropolaridade nas misturas, utilizando pireno monomérico como sonda fluorimétrica.

3. INTRODUÇÃO

Surfactantes são compostos que apresentam em suas estruturas grupos com tendências opostas quanto à sua solubilidade, tipicamente uma cadeia hidrocarbonada solúvel em óleos (cauda) e um grupo polar ou iônico (cabeça) solúvel em água. Contudo solubilizam-se em água formando uma única fase.^{1,2}

As moléculas de surfactante associam-se espontaneamente em solução, formando micelas, acima de uma determinada concentração crítica. Por isso são também conhecidos como colóides de associação, pois as micelas são agregados moleculares na faixa de tamanho dos colóides (1 nm-1µm). Estas moléculas podem também associar-se formando uma variedade de possíveis micro-estruturas que dependem da estrutura, da concentração, da composição do sistema, tais como micelas esféricas, cilíndricas, globulares e discoidais, vesículas, lipossomas, bicamadas, micelas invertidas e microemulsões.^{1,2} O diagrama de fase na Figura 1 exemplifica as diferentes possibilidades de organização para um sistema ternário água-surfactante-óleo.

Uma propriedade importante das micelas é o seu poder de solubilizar os mais variados solutos ou espécies pouco solúveis, como consequência do balanço das interações de hidrofobicidade e eletrostática ocorrendo entre os reagentes e o sistema micelar.³

Desta forma, os surfactantes são freqüentemente empregados para modificar o meio reacional permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas dependendo da natureza da reação, do tipo do reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc.) e do tipo e forma (catiônica, aniônica, etc.) da micela.⁴

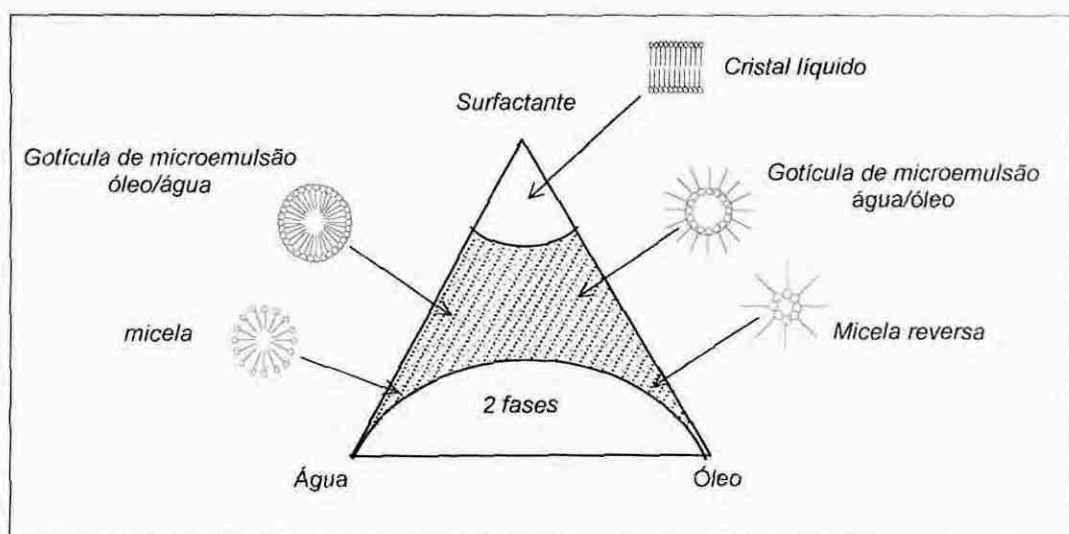


Figura 1: Diagrama de fases para um sistema ternário água-surfactante-óleo.

A Figura 2 mostra a representação geral de uma micela iônica em solução aquosa diluída, segundo o modelo de Gruen.⁵ A estrutura é aproximadamente esférica, com os grupos iônicos na superfície e os contra-íons ao redor da micela, neutralizando parcialmente a carga na superfície da micela.

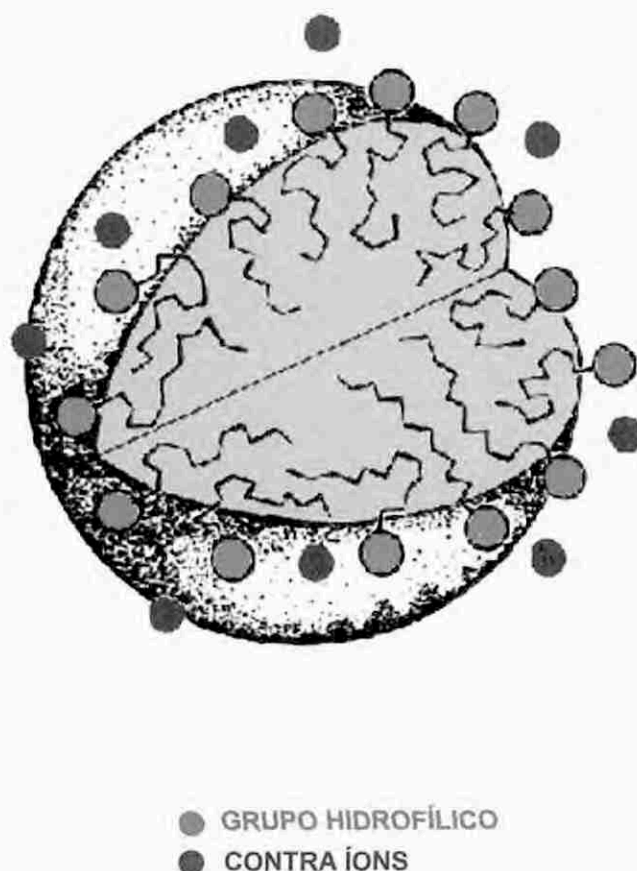


Figura 2: Corte de uma micela esférica segundo modelo de Gruen. A secção mostra no núcleo as caudas flexíveis do surfactante; os grupos hidrofílicos e os contra íons.⁴

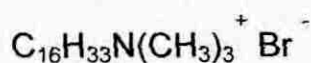
A formação de micelas pode ser detectada através de medidas de variação de propriedades físicas em função da concentração do surfactante. Tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, pH e solubilidade são as propriedades mais utilizadas. A cmc é definida através da brusca variação da propriedade analisada, em função da concentração do surfactante. O número de moléculas de surfactantes que se agregam, para formar as micelas é chamado número de agregação.⁶

A estrutura do agregado, o número de agregação e a cmc são dependentes da estrutura e comprimento da cadeia hidrofóbica, do tipo e da concentração de contra-íons, da temperatura e da presença de aditivos, sejam orgânicos ou inorgânicos. O grau de associação micelar (β) é definido como a razão entre o número de contra íons ligados e o número de monômeros.^{1,2,6}

Pode-se dividir as micelas em diversos subgrupos, de acordo com as características eletrostáticas do grupo polar do monômero de surfactante, como catiônicas, aniônicas, zwitteriônicas e não iônicas.^{1,2}

Como exemplos de surfactantes, têm-se:

-Catiônicos:



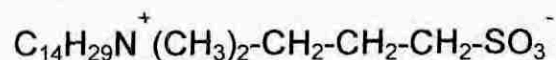
(Brometo de hexadeciltrimetilamônio -CTABr)

-Aniônicos:



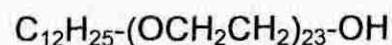
(Dodecilsulfato de sódio- SDS)

-Zwitteriônicos:



(n -tetradecil- N,N - dimetil -3- amônio -1-propano sulfonato)

-Não-iônico:



Polioxietileno (E23) dodecanol (Brij-35)

Alguns surfactantes existem como um zwitterion através de um amplo intervalo de pH.⁷ Apesar das interfaces zwitteriônicas serem formalmente neutras são utilizadas técnicas cinéticas e de supressão de fluorescência para demonstrar que sulfobetainas podem adsorver íons

especificamente e que podem ser deslocados da interface por adição de eletrólitos.

A racionalização de um modelo que explique os fenômenos que regem o aumento de concentração e troca iônica de íons nessas interfaces foi proposto por Politi e col.⁸ No modelo, os autores consideram o compartimento dipolar da interface zwitteriônica como um condensador esférico, com as cargas positivas e negativas dos monômeros na interface micelar. Nesse modelo o potencial externo à interface micelar é nulo e na região entre as cargas positivas e negativas existe um potencial alto o qual, caracteriza essa região como concentradora de íons.⁸

Em soluções contendo misturas de surfactantes a tendência de formar agregados pode ser substancialmente diferente daquela de soluções contendo somente um surfactante. Exemplos de tais agregados podem ser micelas, precipitados e monocamadas.^{9,10}

Misturas de surfactantes que pertencem à mesma classe hidrofílica e hidrofóbica, têm propriedades que podem ser previstas de forma simples a partir das propriedades dos componentes individuais. Isso é efetuado tratando a micela como uma "fase condensada" em equilíbrio com uma "fase gasosa". A cmc é tratada como se fosse a pressão de vapor do sistema, e este tratamento é chamado de modelo de pseudofase.^{9,10}

Para uma mistura binária formada pelos surfactantes A e B, a cmc da mistura, cmc, pode ser determinada somente pela fração molar do componente A na mistura (χ_A) e a cmc dos surfactantes individuais, cmc_i,

$$\frac{1}{CMC} = \frac{\chi_A}{CMC_A} + \frac{(1 - \chi_A)}{CMC_B} \quad \text{Eq. 1}$$

Equação 1.

Misturas de surfactantes constituídas por classes hidrofílicas ou hidrofóbicas diferentes, tais como misturas de surfactantes iônicos e não iônicos, geralmente mostram algum desvio da idealidade. Para estes

sistemas não ideais, o modelo da pseudofase pode ser usado, mas as interações surfactante/surfactante têm de ser consideradas. Sendo assim, o modelo requer um parâmetro empírico adimensional, β , para predizer o comportamento observado.^{9,10} Introduzindo-se os coeficientes de atividade f_A e f_B na Equação 1, pode-se determinar a cmc da mistura, através das Equações 2, 3.

$$\frac{1}{CMC} = \frac{\chi_A}{f_A CMC_A} + \frac{(1 - \chi_A)}{f_B CMC_B} \quad \text{Eq. 2}$$

$$f_A = \exp\left(\beta(1 - \chi_A)^2\right) \quad \text{Eq. 3}$$

Conhecendo-se os valores experimentais de cmc das misturas (CMC), o valor de β e X_A são obtidos resolvendo iterativamente a equação 4 e aplicando o valor de X_A na equação 5.

$$X_A^2 \cdot \ln\left(\frac{\chi_A CMC}{X_A CMC_A}\right) = (1 - X_A)^2 \ln\left[\frac{\chi_B CMC}{(1 - X_A) CMC_B}\right]$$

Eq. 4

$$\beta = \frac{\ln\left(\frac{CMC \chi_A}{CMC_A X_A}\right)}{X_B^2}$$

Eq. 5

Esse tratamento tem sido usado como modelo para ajustar dados experimentais de cmc de uma grande variedade de sistemas mistos, que apresentam desvios em relação ao comportamento ideal.^{9,10}

Surfactantes diméricos representam uma nova classe de surfactantes. Estes, são formados por dois monômeros idênticos de um anfifílico, conectados entre si através de um espaçador, o qual pode ser hidrofílico ou hidrofóbico, rígido ou flexível.^{11,12}

Os surfactantes iônicos gêmeos, quando comparados aos surfactantes convencionais de mesmo número de carbonos por grupo hidrofílico, monômeros, mostram as seguintes características:

- eles são mais eficientes em adsorverem-se na interface ar-solução, reduzindo a tensão superficial da água e a concentração na qual ocorre a formação de micelas. Seus valores de cmc são geralmente de 10 a 100 vezes menores do que os correspondentes surfactantes convencionais.¹³⁻¹⁶
- apresentam menores temperatura Kraftt, temperatura na qual os surfactantes apresentam uma solubilidade igual a cmc, permitindo sua utilização na formulação de produtos que devem ser usados em água fria, possuem melhores propriedades como agentes solubilizantes.^{13,16}

Outra propriedade na qual os surfactantes gêmeos diferem dos simples é na morfologia dos agregados formados em solução, mostrando interessantes propriedades reológicas em concentrações relativamente baixas de surfactantes¹². Outro fenômeno interessante exibido por esses surfactantes é uma dependência anômala da cmc com a hidrofobicidade. Diferente dos surfactantes convencionais, para alguns surfactantes gêmeos as concentrações micelares críticas aumentam à medida que aumenta o número de carbonos na cadeia alifática.¹²

3.1. Luminescência

O uso do pireno como uma sonda luminescente de micro ambientes nas micelas, e do cloreto de rutênio (II) tris (2,2' bipyridina) como fluoróforo na determinação de números de agregação, torna relevante a apresentação de noções de luminescência neste trabalho.¹⁷⁻²⁰

Em condições normais a maior parte das moléculas de encontra no nível energético vibracional mais baixo do estado eletrônico S_0 (estado fundamental). A absorção de um quantum de luz promove a passagem dos elétrons a níveis superiores de energia. Durante o retorno ao estado fundamental, uma parte da energia absorvida é reemitida, sendo este

fenômeno conhecido como luminescência. Se a energia é reemitida à partir do primeiro estado singlete excitado (S_1), o fenômeno corresponde ao processo de fluorescência. A fluorescência corresponde, em princípio, ao processo inverso do fenômeno da absorção, uma vez que se produz sempre pela emissão de energia a partir do nível mais baixo do primeiro singlete excitado.²¹

O diagrama de Jablonski resalta processos importantes que podem ocorrer após a absorção de um fóton (Figura 3).¹⁹ Inicialmente, o luminóforo, no estado fundamental singlete (S_0) é excitado a níveis vibracionais altos nos estados excitados singletes S_1 ou S_2 .

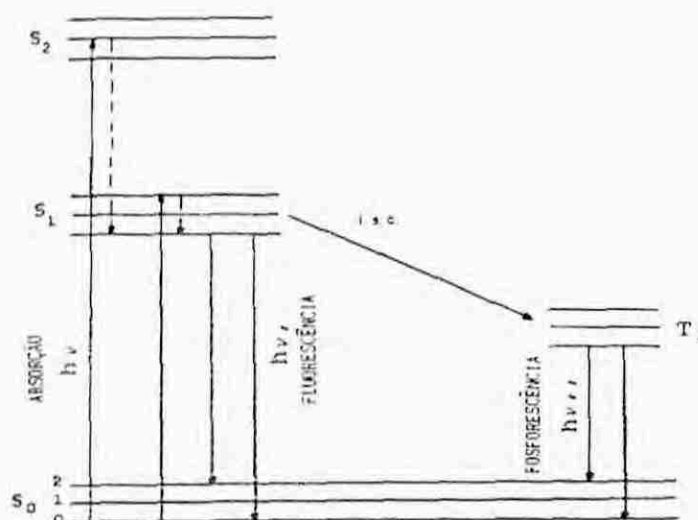


Figura 3: Diagrama de Jablonski, mostrando diversos processos fotofísicos: a absorção de um fóton e os processos de emissão de luz por fluorescência ($S_1 \rightarrow S_0$) e fosforescência ($T_1 \rightarrow S_0$). A abreviação i.s.c. corresponde ao cruzamento entre sistemas ($S_1 \rightarrow T_1$). As linhas tracejadas referem-se a conversão interna.

3.1.1. Fluorescência e Fosforescência

A diferença de tempos de vida entre fluorescência e fosforescência caracteriza os dois fenômenos, sendo que o tempo de vida de fosforescência é sempre maior. Por isso pode-se observar muitos fenômenos de fosforescência na natureza como a luz emitida por vagalumes, ou ainda feitos pelo homem como a sinalização de rodovias com sinalizadores feitos com corantes fosforescentes. O maior tempo de vida da

fosforescência é fundamentado na maior estabilidade energética do estado T_1 , de onde ocorre este fenômeno em relação ao estado S_1 , a partir do qual ocorre a fluorescência. O tempo de vida de fluorescência refere-se ao tempo de vida médio em que uma molécula permanece no estado excitado. A fluorescência se distingue dentre as técnicas ópticas usadas para investigar as moléculas pelo fato do tempo de vida do estado excitado ser suficientemente grande, permitindo que várias interações químicas e físicas possam ocorrer antes da emissão.¹⁹

A fluorescência é uma radiação entre estados de mesma multiplicidade ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) e portando, permitida por spin. A emissão radioativa de T_1 a S_0 chamada fosforescência, é proibida por spin. Portanto, de velocidade baixa com um tempo de vida do estado excitado normalmente é de milisegundos a segundos.¹⁹

3.2. Sondas Moleculares

Entre as metodologias utilizadas para se estudar as interações intermoleculares em fase líquida encontra-se a utilização das sondas moleculares. Estas são moléculas que exibem características espectroscópicas diferentes dependendo das propriedades do meio solubilizante. Assim, o aparecimento de novas bandas espectrais, o deslocamento no comprimento de onda de absorção e/ou emissão e as mudanças na intensidade de emissão fornecem uma indicação do microambiente ao redor da sonda.

Um grande número de sondas moleculares tem sido usado nos últimos anos para a determinação experimental da polaridade dos solventes. As sondas moleculares têm sido usadas para detectar e medir a concentração de proteínas, de ácidos nucleicos, de membranas celulares e de íons de importância biológica, tais como o cálcio, o potássio e vários cátions de metais pesados.²²

Um exemplo de sonda onde o espectro de fluorescência é influenciado pelo solvente é o pireno. O espectro de emissão $\pi \rightarrow \pi^*$ do monômero do pireno exibe cinco bandas vibrônicas principais bem resolvidas entre 370 e 400 nm, chamadas I_1 , I_2 , I_3 , I_4 e I_5 , em ordem progressiva (a banda $0 \rightarrow 0$ é chamada de I_1 , e assim por diante. O pico I_1 mostra um aumento significativo de intensidade com o aumento da polaridade do solvente comparado com o pico I_3 . Assim, a razão das intensidades das bandas vibrônicas I_1 e I_3 são utilizadas como uma medida quantitativa da polaridade do solvente embora ela seja difícil de ser determinada com exatidão. O mecanismo exato de como os solventes polares aumentam a intensidade das transições vibrônicas proibidas por simetria por meio de uma redução na simetria local não é completamente compreendida.²⁰

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

A sulfobetaina n-tetradecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato (SB3-14), com pureza de 98% e procedente da Sigma, foi purificada através de refluxo em extrator do tipo "soxhlet", utilizando como solvente éter de petróleo na fração 40 °C (Merck), por um período de 48 horas.

Outros reagentes utilizados têm as seguintes procedências: decanol (98%), cloreto de fosforila, hidróxido de tetrametilamônio, 1,6-dibromohexano (97%), $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, 9-metil-antaceno, pireno (Aldrich), ácido bórico, anidrido benzóico, ácido clorídrico, hidróxido de sódio (Grupo Química), acetonitrila hexano, metanol, éter, 1,4-dioxano (Carlo Erba), etanol (Merck). A água utilizada no preparo das soluções era do tipo Milli-Q.

4.2. Preparação do Surfactante Gêmeo 10-6-10

O ácido decilfosfórico, foi preparado segundo o método desenvolvido por Pethica.²³

Na preparação do surfactante dimérico¹⁴, di-n-decil-1,6-hexil bifosfato dissódico, procedeu-se da seguinte maneira:

Dissolveu-se 56 g (0,3 mol) do $N(CH_3)_4OH$ em 280 mL de metanol. Nessa solução foi dissolvido 35,7 g (0,15 mol) do ácido decilfosfórico, após alguns minutos removeu-se o metanol no rota-evaporador, restando um resíduo viscoso. Este foi dissolvido em aproximadamente 600 mL de acetonitrila e a essa solução adicionou-se 12 mL (0,075 mol) do 1,6-dibromo hexano. A mistura reacional foi refluxada por um período de 5 horas.

A acetonitrila foi removida sob vácuo e o precipitado branco dissolvido em 300 mL de água. A solução aquosa foi então acidificada com HCl, e o precipitado branco foi filtrado em um funil de buchner e lavado abundantemente com água. O precipitado branco foi purificado através de refluxo em extrator do tipo "Soxhlet", utilizando-se éter dietílico, por um período de 48 horas. A seguir, filtrou-se novamente por gravidade e o ácido bifosfórico foi recristalizado em etanol absoluto, com 86% de rendimento.

O ácido di-n-decil-1,6-hexilbisfosfórico foi submetido aos métodos analíticos usuais. O espectro de 1H -NMR (Espectrofotômetro de RMN de próton Varian 360L) mostrou picos em 4,05 ppm (q, CH_2O), 1,69 ppm (CH_2CH_2O), 1,27 ppm (s, $(CH_2)_n$), e 0,89 ppm (t, CH_3). O espectro de infravermelho mostrou as bandas de absorção características ao redor de 1636 cm^{-1} (P-OH), 1218 cm^{-1} (P=O) e 1058 cm^{-1} (P-O-C). PF= $79,4\text{ }^\circ\text{C}$.

Os sais dissódicos foram preparados pela dissolução do ácido bisfosfórico em etanol absoluto sob refluxo e neutralizado com uma solução de NaOEt etanólica. A solução foi refluxada por 15 min com agitação. Quando após esse período a solução não se mostrou límpida, a solução foi

filtrada através de uma membrana. A seguir os sais foram secos à vácuo, e usados sem qualquer outro tratamento.

O Esquema 1 mostra a seqüência sintética utilizada na preparação do surfactante 10-6-10.

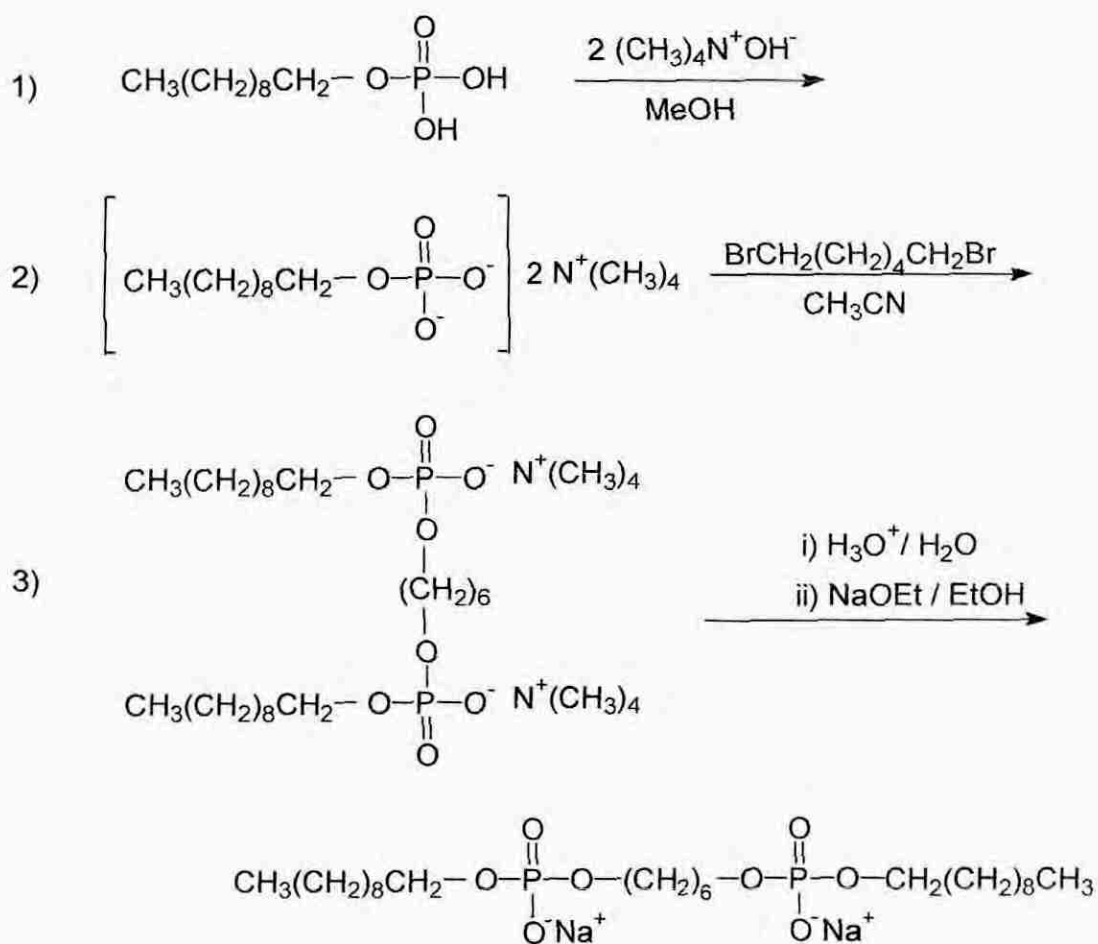
4.3. Métodos

As soluções estoques da sulfobetaina SB3-14, SDS e do surfactante gêmeo 10-6-10, em tampão borato $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, foram preparadas titulando com hidróxido de sódio misturas de massas apropriadas de ácido bórico e sulfobetaina ou do gêmeo 10-6-10 até atingir pH 9.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro Beckman modelo $\Phi 71$, calibrado previamente com padrões pH 7 e 10.

As medidas de tensão superficial foram efetuadas utilizando um tensiômetro automático de fluxo, desenvolvido por Arilson Lehmkuhl²⁴, baseado no método do peso da gota, no qual é realizada a variação contínua da concentração. O tensiômetro é termostatizado, a partir da utilização de uma "linha termostatizada de fluxo" e de vários adaptadores, especialmente confeccionados para essa finalidade. O instrumento é completamente gerenciado por um microcomputador, o qual realiza o controle dos periféricos e a leitura dos dados adquiridos.

As titulações condutivimétricas foram efetuadas com um condutivímetro Orion 170. A técnica consistiu na adição de pequenas alíquotas da solução estoque de surfactante, com o auxílio de um pipetador mecânico Metrohm Heriseau Multi Burette E 485, sobre um volume conhecido de tampão borato $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH 9,0, contido numa cela de diluição previamente termostatizada a $25,0^\circ\text{C}$. Efetuados os cálculos de diluição, os resultados foram expostos num gráfico de condutividade específica em função da concentração de surfactante (mol.L^{-1}).



(di-n-decil-1,6-hexilbisfosfato dissódico)

Esquema 1

A cmc corresponde ao valor da concentração em mol.L^{-1} resultante da intersecção das duas regiões lineares observadas, determinadas por intermédio de regressões lineares.

Para estimar o pH aparente na superfície de micelas mistas, utilizou-se o indicador de pH brometo de 1-dodecil-4-piridínio aldoxima (DPA). As razões de concentração das formas deprotonada e protonada para a sonda foram estimadas em diferentes frações molares de 10-6-10, de tal forma que $[10-6-10] + [\text{SB3-14}] = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Todas as medidas de absorvâncias foram efetuadas em pH 9.0 na presença de tampão borato 0.01 mol.L^{-1} .

Os valores de pH aparente foram calculados através da equação $\text{PH}_{\text{app}} = \text{pKa} - \log (A_{\infty} - A_{\text{obs}}) / (A_{\text{obs}} - A_0)$, onde A_{DPA^-} ou A_{∞} é igual a absorvância do DPA em solução aquosa de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, A_{DPA} ou A_0 é igual a absorvância do DPA em solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e A_{obs} é a absorvância da mistura DPA-DPA⁻ em soluções micelares com diferentes frações molares do 10-6-10 a 25°C . ($A_{\infty} = A_{\text{lido}} \cdot (V_{\text{final}}) / (V_{\text{inicial}})$, pois os valores de absorvância foram devidamente corrigidos devido à diluição).

Foram adicionados $5 \mu\text{L}$ da solução $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ de DPA a 3 mL das misturas. As medidas de absorvância foram efetuadas em 354 nm , em tampão borato $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,0 a 25°C . (comprimento de onda de máxima absorvância da espécie deprotonada).

Os valores de absorvância foram obtidos usando um espectrofotômetro HPUV 8452-A em 190 a 600 nm .

Para a determinação do número de agregação médio de micelas do surfactante gêmeo, foram medidas as intensidades luminescentes de Ru $[(\text{bipy})_3]^{2+}$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) no intervalo de concentração do supressor 9-metil-antraceno de $0 - 9,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ para a solução de gêmeo $0,003 \text{ mol.L}^{-1}$ e de $0 - 1,98 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ para as demais soluções de surfactante. Os sistemas investigados foram preparados a partir de soluções estoques.

A cada solução de surfactante, volumes apropriados da solução estoque de 9- metilantraceno foram adicionados diretamente na cubeta de quartzo e lidas as intensidades de fluorescência usando $\lambda_{\text{Ex}} = 454 \text{ nm}$ (fenda

10nm) e $\lambda_{Em} = 613$ nm (fenda 5 nm). As intensidades de fluorescência foram determinadas através de um fluorímetro Fluorescence Spectrophotometer F-4500 -Hitachi.

Para o estudo de micropolaridade foram medidas as intensidades luminescentes da sonda pireno ($1,3 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) para as misturas [SB3-14+10-6-10] = 0,1 mol.L⁻¹, em água e em tampão borato a 25°C. Analisaram-se as bandas de emissão do pireno I₁ e I₃ em $\lambda_{Ex} = 315$ nm e λ_{Em} na faixa de 350 a 420 nm (fenda 2,5nm). Foi utilizada uma solução estoque de pireno solubilizada em diclorometano.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Concentração Micelar Crítica para o Surfactante 10-6-10

Os valores de cmc para os surfactantes individuais e para as misturas, foram obtidos através de medidas da variação da condutividade específica ou da tensão superficial em função da concentração (mol.L^{-1}) do surfactante.

A Figura 4 apresenta o gráfico obtido na titulação condutivimétrica do surfactante gêmeo 10-6-10, em solução aquosa a 25°C .

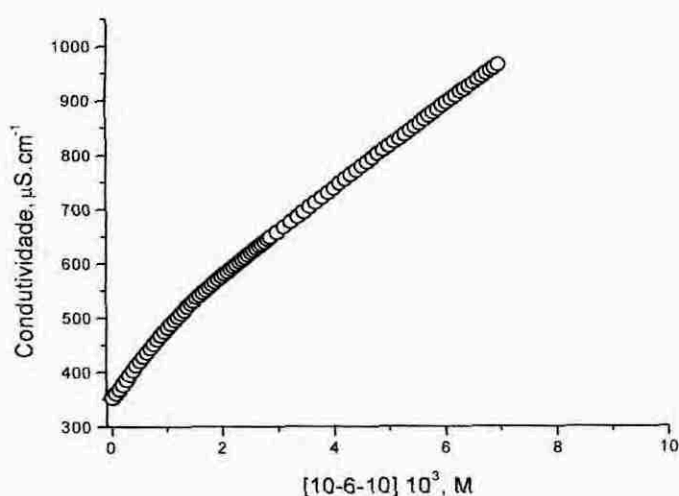


Figura 4: Valores de condutividade específica em função da concentração molar do surfactante gêmeo 10-6-10.

O valor de $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, encontrada para a cmc do gêmeo 10-6-10, é consistente com o valor de $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ apresentado na literatura¹⁴ para seu homólogo contendo dois carbonos a mais na cadeia alquílica monomérica (gêmeo 12-6-12).

5.2. Concentração Micelar Crítica para o Sistema Misto 10-6-10/SDS

As titulações condutivimétricas para as misturas do surfactante 10-6-10 com o SDS foram efetuadas em solução tampão borato $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9,0 e a 25°C . A Figura 5, (Tabela 1) mostra os valores de cmc em função da fração molar do surfactante 10-6-10 na mistura de surfactantes. O valor da cmc obtido para o 10-6-10 foi $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, que é aproximadamente 100 vezes menor que aquele obtido para o surfactante monomérico decilfosfato de sódio (NaDeP) nas mesmas condições de pH.

As misturas do SDS e 10-6-10 apresentaram um comportamento de mistura ideal, evidenciado pela correlação de 0,998 entre os valores das cmc experimentais e aqueles calculados com a equação teórica para sistemas ideais, Equação 1.

Surfactantes estruturalmente semelhantes misturam-se idealmente porque os microambientes nas micelas mistas são semelhantes aqueles formados por um único componente. O sistema binário SDS/NaDeP comporta-se como uma mistura ideal.²³ Aparentemente, o não comprometimento à idealidade observado nas misturas de SDS/10-6-10 pode ser atribuída a flexibilidade do espaçador no dímero 10-6-10.

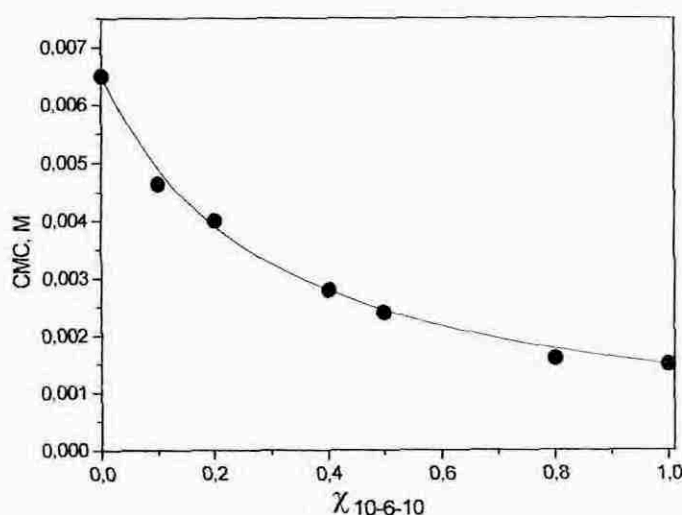


Figura 5: Valores experimentais de cmc para a mistura de SDS e 10-6-10 em função da fração molar do 10-6-10. A linha contínua representa o comportamento previsto para uma mistura ideal.

5.3. Concentração Micelar Crítica para o Sistema Misto 10-6-10/SB3-14

A Figura 6 apresenta os valores de tensão superficial da mistura dos surfactantes SB3-14 e 10-6-10 em função da concentração total, para várias frações molares de 10-6-10, utilizados para determinar as respectivas cmc.

Observa-se que quando comparados os valores de tensão superficial na cmc, são menores para os surfactantes mistos que para componentes individuais.

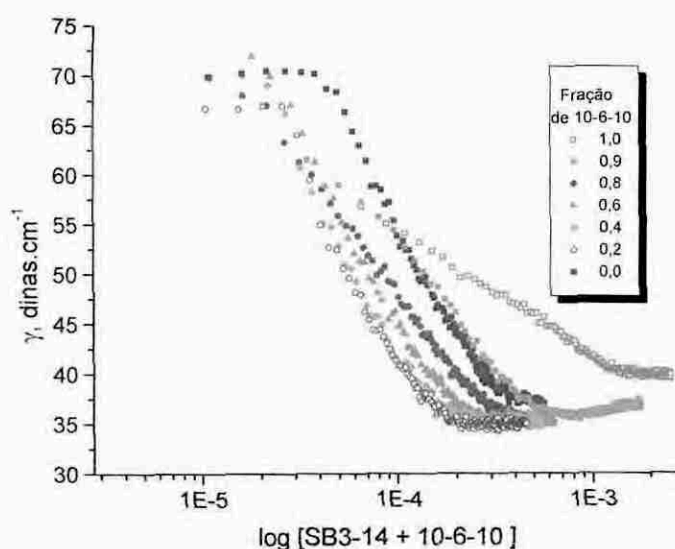


Figura 6: Tensão superficial em função da concentração total da mistura [SB3-14 + 10-6-10].

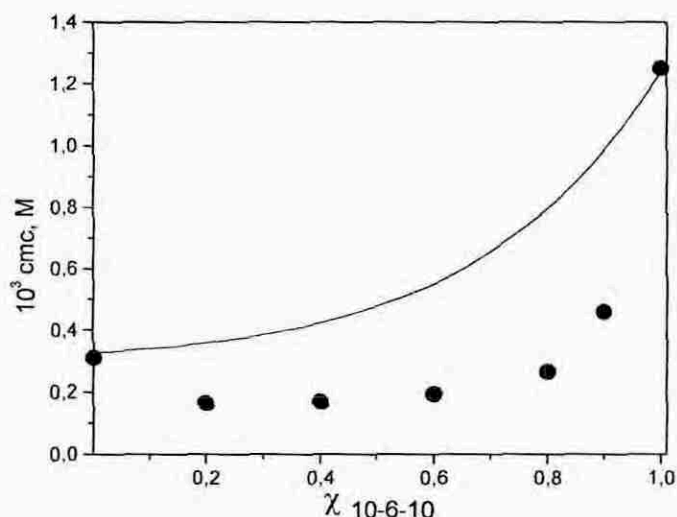


Figura 7: Valores das cmc experimentais da mistura de SB4-14 e 10-6-10 em função da fração molar do 10-6-10. A linha contínua representa o comportamento de uma mistura ideal.

A Figura 7 (Tabela 2) mostra os valores de cmc experimentais (extraídos da Figura 6) e os valores esperados para uma mistura ideal, em função da fração molar de 10-6-10 na mistura SB3-14/10-6-10. Observa-se que os valores de cmc experimentais são acentuadamente menores que os valores previstos para um mistura ideal.

Aplicando o tratamento teórico usado para misturas não-ideais (Equações 2-5) nesta mistura, obtêm-se um valor médio de -4,7 para o parâmetro de interação molecular, β , indicando um desvio negativo da idealidade, ou seja, que ocorre interações atrativas entre as duas moléculas de surfactantes. Esse sinergismo observado pode ser atribuído às interações eletrostáticas existentes entre os grupos fosfatos carregados negativamente do surfactante gêmeo e o nitrogênio quaternário positivo pertencente ao grupo hidrofílico da sulfobetaina.

A Figura 8 mostra o efeito da variação da fração molar do surfactante gêmeo sobre o espectro de absorção de DPA para as misturas de 10-6-10/SB3-14. Observa-se que, na ausência do surfactante o espectro apresenta uma banda centrada em 354 nm, semelhante ao espectro quando somente a forma deprotonada (DPA^-) encontra-se presente, enquanto que para o surfactante puro, o espectro de absorção é típico da forma protonada (DPA), cujo comprimento de onda de máxima absorção aparece em 283 nm. Para as frações molares intermediárias, na medida que aumenta a fração molar de gêmeo na mistura ocorre uma diminuição na banda de 354 nm e um aumento na de 283 nm.

O enriquecimento no conteúdo do surfactante aniônico na micela mista aumenta a densidade de carga negativa na superfície micelar, diminuindo assim a concentração de íons OH^- devido à repulsão eletrostática deste com a superfície. A diminuição no valor estimado para o $\text{pH}_{\text{aparente}}$ com o aumento da fração de gêmeo, Figura 9 (Tabela 3), reflete este comportamento.

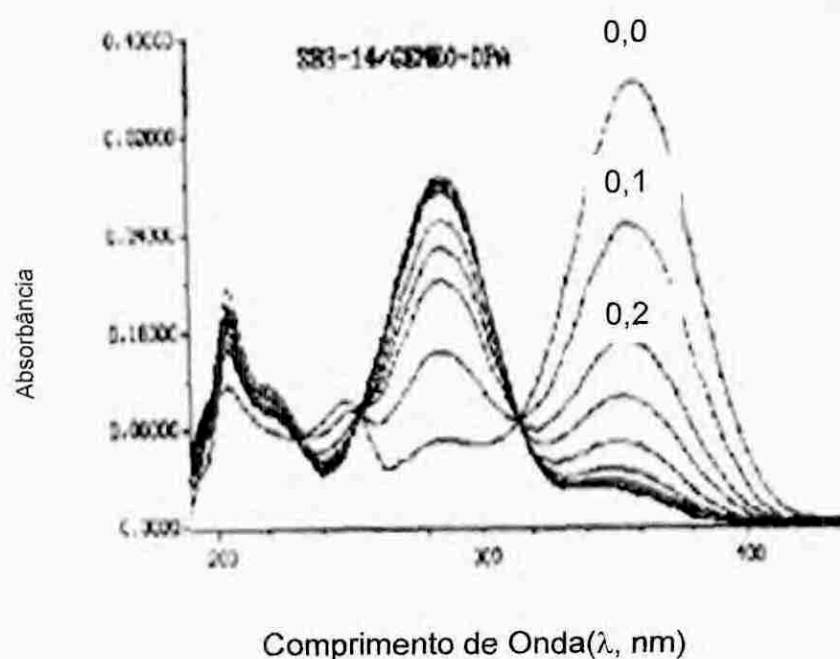


Figura 8: Efeito da variação da fração molar de gêmeo sobre o espectro de absorção de DPA ($1,7 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) para as misturas do surfactante gêmeo e a sulfobetaina SB3-14. $[10\text{-}6\text{-}10 + \text{SB3-14}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, tampão borato $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH 9 a 25°C .

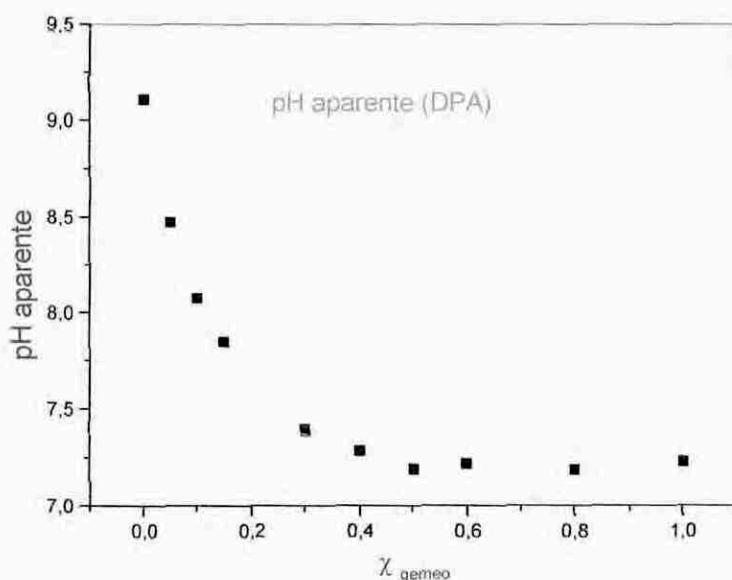


Figura 9: Variação do pH aparente em função da fração molar do surfactante gêmeo, em misturas de $[\text{SB3-14+10-6-10}] \approx 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ estimado utilizando a sonda DPA ($\text{pK}_a \approx 8,33$). Tampão borato $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 9 a 25°C .

5.5. Número de Agregação Médio

O número de agregação é um parâmetro importante para caracterização do tamanho do agregado micelar. Na determinação do número de agregação médio para as micelas do surfactante gêmeo, utilizou-se a técnica de supressão de fluorescência do íon $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ induzida pelo supressor 9-metilantraceno. O número de agregação foi estimado, utilizando a Equação 8, a partir de gráficos do logaritmo das razões de intensidade de uma solução $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$, $\ln(I^0/I)$, em função da concentração molar do supressor 9-metilantraceno (9-Me-A). A Figura 10(Tabela 4), ilustra o comportamento observado. O número de agregação

foi estimado a partir das inclinações, $N/(C_t - cmc)$, onde C_t é a concentração total de surfactante.

$$\ln \frac{I}{I_0} = \frac{N}{C_t - cmc} [9 - Me - A] \quad \text{Eq. 8}$$

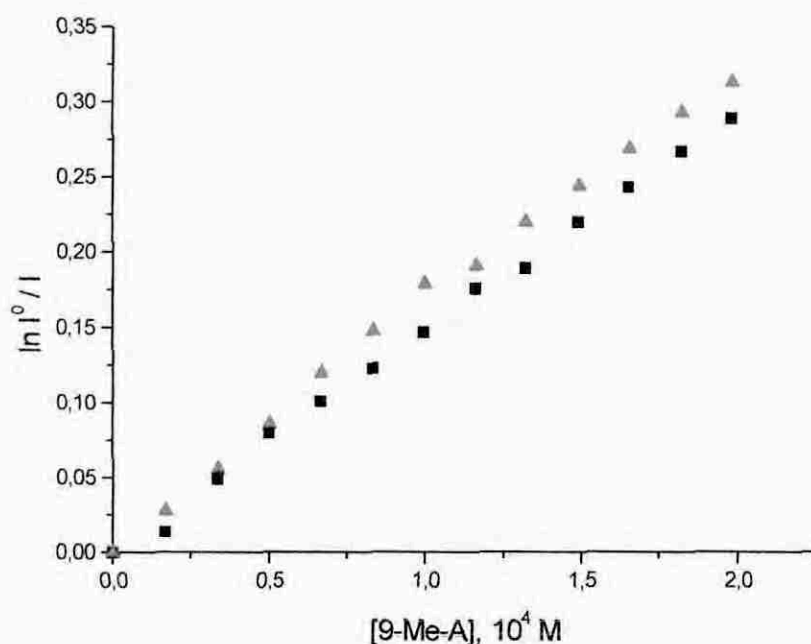


Figura 10: Efeito da concentração do 9-metil antraceno na intensidade do sinal de fluorescência do Ru [(bipy)₃]²⁺, na presença de 0.015 mol.L⁻¹ do 10-6-10. As duas curvas referem-se às medidas efetuadas em duplicata.

As Tabelas 5, 6, 7 contêm os valores encontrados para a luminescência do íon Ru [(bipy)₃]²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de soluções aquosas de diferentes concentrações do surfactante gêmeo. O número de agregação médio para o surfactante gêmeo foi avaliado (método de Turro) nas concentrações de 3, 10 e 67 vezes a cmc. Os valores encontrados foram 12, 21 e 48 respectivamente. Observa-se claramente que o número de agregação aumenta com a concentração total de surfactante dimérico.

5.6. Estudo da Micropolaridade Utilizando Pireno

Espectros de fluorescência são sensíveis às propriedades da solução, como viscosidade e polaridade. Sendo o pireno uma das sondas utilizadas para investigar efeitos de solvatação preferencial em misturas de solventes²⁶

A polaridade de soluções aquosas do surfactante gêmeo e da sulfobetaina foram avaliadas utilizando a relação das intensidades da primeira e terceira banda vibracional do pireno monomérico. As medidas de (I_1/I_3) foram efetuadas em função da fração molar de 10-6-10 para misturas de diferentes concentrações totais de surfactante, enquanto a concentração do pireno manteve-se constante. A Figura 11 ilustra o comportamento observado na presença de meio tamponado por borato de sódio de pH 9,0.

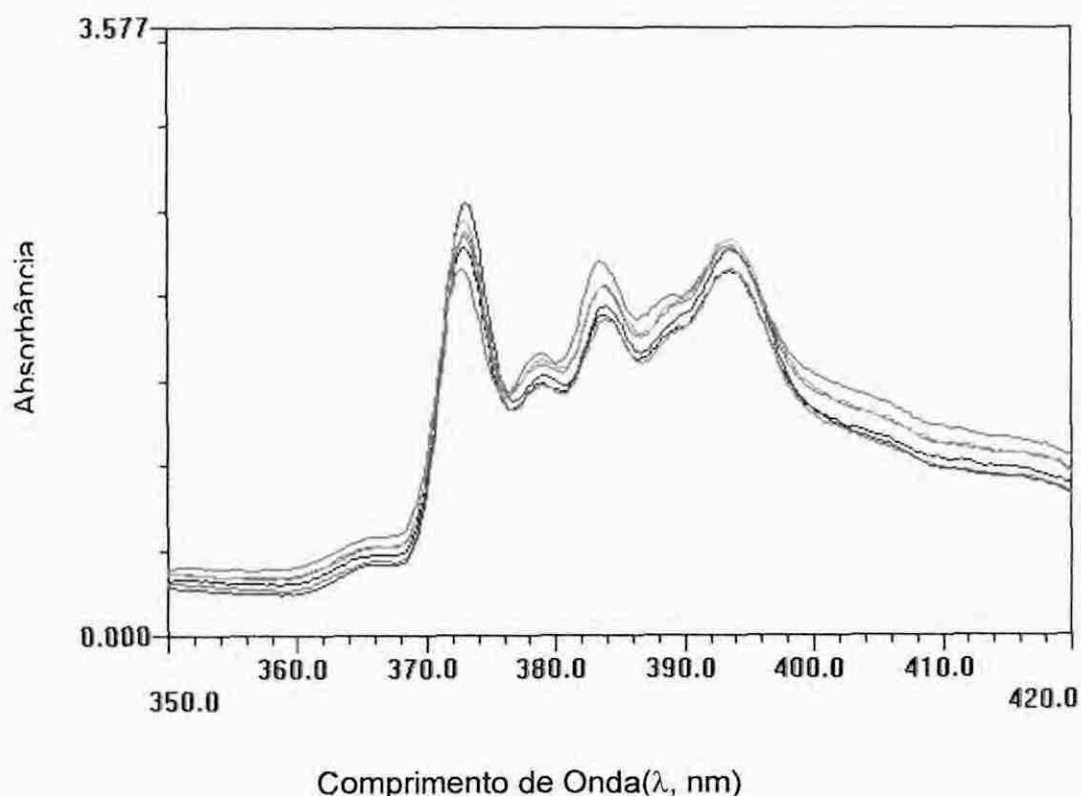


Figura 11: Efeito da intensidade luminescente do pireno ($1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) em diferentes frações molares do surfactante gêmeo nas misturas $[10-6-10+SB3-14]=0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, em tampão borato, $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ e pH 9,0.

As Figuras 12 e 13(Tabelas 8 e 9) mostram os valores obtidos para as razões I_1/I_3 em função da fração molar de gêmeo para as misturas [10-6-10+SB3-14]=0,1 mol.L⁻¹, em solução de pH 9 tampão borato 0,01 mol.L⁻¹, e em solução aquosa, respectivamente.

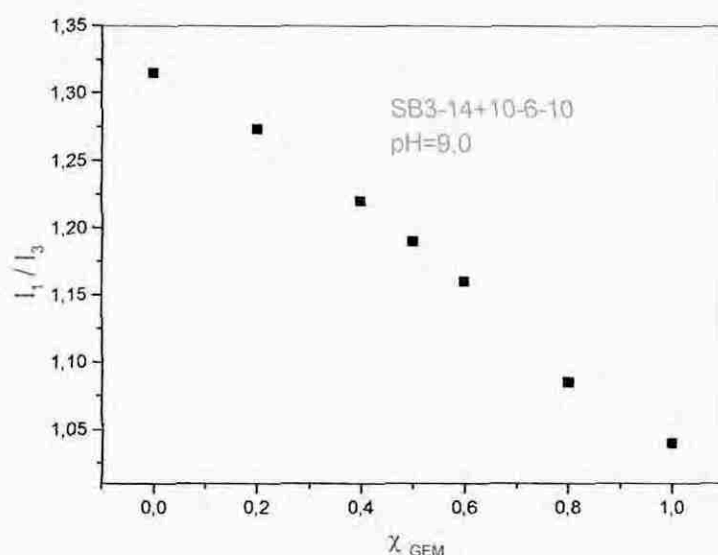


Figura 12: Efeito da fração molar do gêmeo 10-6-10, nas razões de intensidade de luminescência entre as bandas I_1 e I_3 do pireno, para as misturas [gêmeo+SB3-14] = 0,1 mol.L⁻¹, em tampão borato 0,01 mol.L⁻¹, pH 9,0.

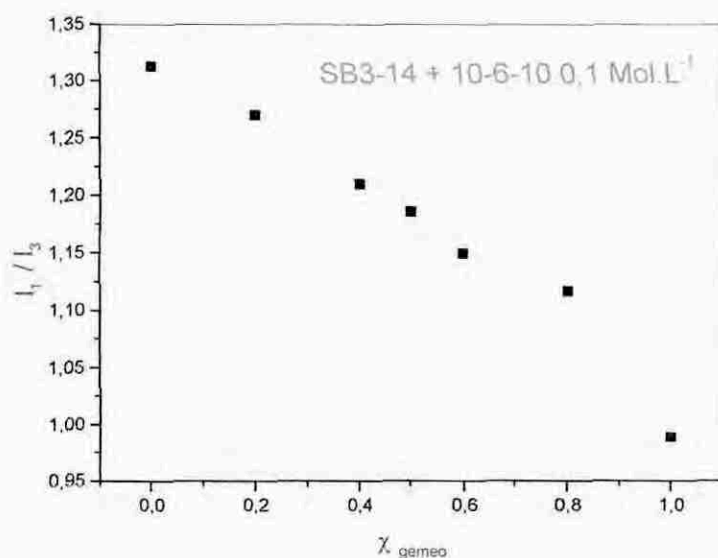


Figura 13: Efeito da fração molar do gêmeo 10-6-10, nas razões de intensidade de luminescência entre as bandas I_1 e I_3 do pireno, para as misturas [gêmeo +SB3-14] = 0,1 mol.L⁻¹.

Nos dois casos, observa-se que as razões I_1/I_3 diminuem linearmente na medida que aumenta a fração molar de gêmeo na mistura. Sugerindo que um aumento do conteúdo de surfactante gêmeo na mistura corresponde a um aumento linear do mesmo na micela mista, correspondendo ao ambiente de maior polaridade em que se encontra o pireno, indicado pela diminuição dos valores da razão I_1/I_3 .

6. CONCLUSÕES

- O surfactante gêmeo, di-n-decil-1,6-hexilbisfosfato dissódico, demonstrou melhores propriedades superficiais que o respectivo surfactante monomérico, apresentando uma concentração micelar crítica 100 vezes menor que aquela do decilfosfato de sódio;

- As misturas binárias entre os surfactantes 10-6-10/SDS ou 10-6-10/SB3-14, modificam significativamente as propriedades físico-químicas das micelas mistas:

- O sistema binário SDS/10-6-10 comporta-se como uma mistura ideal. A micelização é acentuada com a mistura SB3-14/10-6-10, e os valores determinados para a cmc mostram desvios negativos da idealidade. Este efeito tem sido racionalizado em termos de interações eletrostáticas entre os grupos amônio e fosfato nos dois surfactantes;

- Os valores estimados através da sonda espectrofotométrica DPA para os pHaparentes nos agregados mistos, diminuem em cerca de 2 unidades, com o aumento do conteúdo do surfactante gêmeo na mistura;

- O número de agregação micelar para o surfactante gêmeo aumenta como aumento da concentração total de surfactante na solução;

- A polaridade do micro ambiente da micela, onde está solubilizado o pireno, estimada através das razões das intensidades de suas bandas I e III (I_1/I_3), aumenta com o aumento da fração molar de gêmeo na mistura.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Fendler, J.H., *Membrane Mimetic Chemistry*, New York, Willey-Interscience, 1982
2. Bunton, C.A; Nome, F.; Quina, F.H.; Romsted, L.S. *Acc .Chem. Res.*, 1991,24, 357.
3. Durham, K.; *Surface activity and detergency* , N. Y., Ed. Mamillan, 1961.
4. Weest, C. C.; Harwell, J.H.; *Environ.Sci.and Techn.* 26,2324,1992.
5. Gruen, D. W. R. *The Standard Picture of Ionic Micellses. Prog. Colloid Polym. Sci.*, 70:6, 1985.
6. Tanford, C. *The Hidrofobic Effect: Formation of Micells and Biological Membranes*. 2 Ed., John Eiley and Sons, New York, 1973.
7. Nakagawa, T. and Tori, K. *Colloid chemical properties of ampholitic. Kolloyd-Zeitchrift und Zeitchrift für Polymere*, 187, 1,44-51, 1962.
8. Baptista, M. S. and Politi, M. J. *Dipole oriented anion binding and exchange in zwitterionic micelles. J. Phys. Chem*,95, 5936-5942, 1991.
9. Holand, P.M.; Rubingh, D.N., *Mixed Surfactants Systems*. Washington, Am. Chem. Soc. 1992.
10. Scamehorn, J.F. in *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*; ACS Symposium Um. Chem. Soc., Washington, DC, 1986.
11. Zana, R. *Dimeric(gemini) surfactants: effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution*; *J.Coll.Interf. Sci.*, 248,203-205,2002.
12. Menger, F.M. and Littau, C. A, *J. Chem. Soc*115, 10083, 1993.
13. Zana, R. *Curr. Opin. Coli. Interf. Sci.*,1,5, 566,1996.
14. Engberts, J.B.F.N.; Duivenvoorde, F.L.; Feiters, MC.; Vandergaast, S.J.; *Langmuir*,13,14, 3737, 1997.
15. Danino, D., Talmon, Y. and Zana, R. *J. Coll. Interf. Sci.*, 185, 84,1997.
16. Zana, R., Levy, H.; Kwtka, K. J., *Coli. Interf. Sci.*,197, 370, 1998.

17. Turro, N. J. Modern molecular photochemistry. The Benjamin / Cummings publishing company co, Inc. Menlo Park, Califórnia, 1978.
18. Turro, N. J. and Yekta, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles J. Am. Chem. Soc., 100:5951, 1978.
19. Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Plenum Press, N. Y., 1975.
20. Kalyanasundarm, K.; Thomas, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. J. Am. Chem. Soc. 99: 2039, 1977.
21. Sierra, M.M., Giovanela, M. A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: evolução e perspectivas. Química Nova, 19(3):294, 1996.
22. Reichardt, C. Solvents and solvent effects in organic chemistry, 2^a ed., VCH: Weinheim, 1988.
23. Pethica, B. A. and Arakawa, J. J. Coll. Interf. Sci., 75, 441, 1980.
24. Lehmkuhl, A. Desenvolvimento de um sistema automático e termostatizado para medidas de tensão superficial. Tese de Doutorado, Curso de Pós-graduação em Química, UFSC, 1998.
25. Frescura, V.L.A, Estudo de reação de hidrólise de ésteres arílicos e anidrido benzóico em presença de dodecanoato de sódio e sulfobetáinas. Tese de Doutorado, Curso de Pós-graduação em Química, UFSC, 1995.
26. Kusumoto, Y.; Takeshita, Y. ; Kurawaki, J.; Satake, I. Preferential Solvation studied by the fluorescence spectrum of Pyrene in Water-Alcohol Binary Mixtures. Chemistry Letters, 349, 350, 1997.

Tabela 1: Valores de concentração micelar crítica (cmc) em função da fração molar de gêmeo 10-6-10 em misturas de SDS e 10-6-10, em 0,01 mol.L⁻¹ de tampão borato, pH 9,0.

| $\chi_{10-6-10}$ | cmc, mol.L ⁻¹ |
|------------------|--------------------------|
| 0 | 0,0065 |
| 0,1 | 0,0047 |
| 0,2 | 0,0040 |
| 0,4 | 0,0028 |
| 0,5 | 0,0024 |
| 0,8 | 0,0016 |
| 1 | 0,0015 |

Tabela 2: Valores de concentração micelar crítica (cmc) em função da fração molar de gêmeo 10-6-10 em misturas de SB3-14 e 10-6-10, em 0,01 mol.L⁻¹ de tampão borato, pH 9,0.

| $\chi_{10-6-10}$ | cmc, mol.L ⁻¹ |
|------------------|--------------------------|
| 0 | 0,000310 |
| 0,2 | 0,000164 |
| 0,4 | 0,000168 |
| 0,6 | 0,000193 |
| 0,8 | 0,000265 |
| 0,9 | 0,000459 |
| 1 | 0,00125 |

Tabela 3: Valores de pH aparente estimados através da sonda DPA nas diferentes frações molares do Gêmeo, para as misturas [Gêmeo+SB3-14]= 0,1 mol.L⁻¹, em tampão borato 0,01 mol.L⁻¹, pH 9,0 a 25⁰C.

| $\chi_{10-6-10}$ | pH aparente |
|------------------|-------------|
| 1.0 | 7.229 |
| 0.8 | 7.188 |
| 0.6 | 7.220 |
| 0.5 | 7.192 |
| 0.4 | 7.284 |
| 0.3 | 7.396 |
| 0.2 | 7.60 |
| 0.15 | 7.847 |
| 0.1 | 8.075 |
| 0.05 | 8.47 |
| 0.0 | 9.107 |

Tabela 4: Luminescência do Ru [(bipy)₃]²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0.015 mol.L⁻¹ de gêmeo.

| 10 ⁴ [9-MeA], mol.L ⁻¹ | I ₀ /I | ln I ₀ /I | I ₀ /I | ln I ₀ /I |
|---|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| 0 | - | - | - | - |
| 0.166 | 1.028 | 0.028 | 1.014 | 0.014 |
| 0.333 | 1.058 | 0.056 | 1.050 | 0.049 |
| 0.499 | 1.089 | 0.086 | 1.083 | 0.080 |
| 0.664 | 1.127 | 0.120 | 1.107 | 0.101 |
| 0.830 | 1.159 | 0.148 | 1.131 | 0.123 |
| 0.995 | 1.196 | 0.179 | 1.158 | 0.147 |
| 1.16 | 1.211 | 0.191 | 1.193 | 0.176 |
| 1.32 | 1.246 | 0.220 | 1.209 | 0.189 |
| 1.49 | 1.277 | 0.244 | 1.246 | 0.220 |
| 1.65 | 1.309 | 0.269 | 1.276 | 0.243 |
| 1.82 | 1.340 | 0.293 | 1.306 | 0.267 |
| 1.98 | 1.367 | 0.313 | 1.335 | 0.289 |

Tabela 5: Luminescência do Ru [(bipy)₃]²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0,0030 mol.L⁻¹ de gêmeo.

| 10 ⁵ [9-MeA], mol.L ⁻¹ | I ⁰ / I | ln I ⁰ / I | I ⁰ / I | ln I ⁰ / I |
|---|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| 0 | - | - | - | - |
| 0.833 | 1.122 | 0.1156 | 1.058 | 0.056 |
| 1.66 | 1.240 | 0.2153 | 1.123 | 0.1162 |
| 2.49 | 1.334 | 0.2886 | 1.195 | 0.1783 |
| 3.32 | 1.433 | 0.3598 | 1.275 | 0.2432 |
| 4.15 | 1.526 | 0.4227 | 1.350 | 0.3003 |
| 4.97 | 1.635 | 0.4918 | 1.431 | 0.3587 |
| 5.80 | 1.705 | 0.5335 | 1.487 | 0.3965 |
| 6.62 | 1.744 | 0.5564 | 1.555 | 0.4413 |
| 7.49 | 1.764 | 0.5678 | 1.589 | 0.4634 |
| 8.26 | 1.677 | 0.5169 | 1.609 | 0.4757 |
| 9.08 | 1.683 | 0.5251 | 1.630 | 0.4887 |
| 9.90 | 1.677 | 0.5169 | 1.630 | 0.4887 |

Tabela 6: Luminescência do Ru [(bipy)₃]²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0,1 mol.L⁻¹ de gêmeo.

| 10 ⁴ [9-MeA], mol.L ⁻¹ | I ⁰ / I | ln I ⁰ / I | I ⁰ / I | ln I ⁰ / I |
|---|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|
| 0 | - | - | - | - |
| 0.166 | 1.023 | 0.0225 | 1.022 | 0.022 |
| 0.333 | 1.032 | 0.0319 | 1.033 | 0.032 |
| 0.499 | 1.031 | 0.0319 | 1.039 | 0.038 |
| 0.664 | 1.038 | 0.0379 | 1.046 | 0.045 |
| 0.830 | 1.055 | 0.0531 | 1.055 | 0.054 |
| 0.995 | 1.057 | 0.0552 | 1.056 | 0.055 |
| 1.160 | 1.067 | 0.0649 | 1.066 | 0.064 |
| 1.320 | 1.074 | 0.0712 | 1.063 | 0.061 |
| 1.490 | 1.084 | 0.0811 | 1.070 | 0.068 |
| 1.650 | 1.083 | 0.0806 | 1.073 | 0.071 |
| 1.820 | 1.085 | 0.0816 | 1.079 | 0.077 |
| 1.980 | 1.085 | 0.0816 | 1.080 | 0.077 |

Tabela 7: Luminescência do Ru [(bipy)₃]²⁺ em função da concentração do 9-metil antraceno, em presença de 0,1 mol.L⁻¹ de gêmeo, tampão borato, 0,01 mol.L⁻¹, pH 9,0.

| 10^4 [9-MeA], mol.L ⁻¹ | I^0 / I | $\ln I^0 / I$ | I^0 / I | $10^2 \ln I^0 / I$ |
|--|-----------|---------------|-----------|--------------------|
| 0 | - | - | - | - |
| 0.166 | 0.992 | - | 1.011 | 1.07 |
| 0.333 | 1.005 | 0.005 | 1.021 | 2.06 |
| 0.499 | 1.010 | 0.011 | 1.025 | 2.46 |
| 0.664 | 1.020 | 0.020 | 1.032 | 3.10 |
| 0.830 | 1.027 | 0.026 | 1.043 | 4.22 |
| 0.995 | 1.029 | 0.029 | 1.050 | 4.88 |
| 1.160 | 1.039 | 0.038 | 1.053 | 5.14 |
| 1.320 | 1.041 | 0.040 | 1.057 | 5.55 |
| 1.490 | 1.049 | 0.048 | 1.068 | 6.58 |
| 1.650 | 1.051 | 0.049 | 1.066 | 6.43 |
| 1.820 | 1.066 | 0.064 | 1.075 | 7.21 |
| 1.980 | 1.069 | 0.067 | 1.091 | 8.74 |

Tabela 8: Valores de intensidade luminescente entre as bandas 1 e 3 do pireno em misturas Gêmeo + SB3-14 nas diferentes frações molares do Gêmeo em 0,01 mol.L⁻¹ de tampão borato, pH 9,0 , [gêmeo + SB3-14]= 0,1 mol.L⁻¹.

| $\chi_{10-6-10}$ | I_1 | I_3 | I_1/I_3 | I_1 | I_3 | I_1/I_3 | I_1/I_3 médio |
|------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|--------------------|
| 1.0 | 3.168 | 3.111 | 1.018 | 3.159 | 2.981 | 1.059 | 1.040 |
| 0.8 | 3.096 | 2.854 | 1.085 | 2.998 | 2.763 | 1.085 | 1.085 |
| 0.6 | 3.236 | 2.766 | 1.169 | 3.020 | 2.621 | 1.152 | 1.160 |
| 0.5 | 3.179 | 2.662 | 1.190 | 3.122 | 2.624 | 1.190 | 1.190 |
| 0.4 | 3.340 | 2.735 | 1.220 | 3.182 | 2.618 | 1.215 | 1.220 |
| 0.2 | 3.246 | 2.547 | 1.274 | 3.070 | 2.415 | 1.271 | 1.273 |
| 0.0 | 3.260 | 2.494 | 1.307 | 3.224 | 2.450 | 1.315 | 1.311 |

Tabela 9: Valores de intensidade luminescente entre as bandas 1 e 3 do pireno em misturas [10-6-10 + SB3-14] = 0,1 mol.L⁻¹ , nas diferentes frações molares do Gêmeo.

| $\chi_{10-6-10}$ | I_1 | I_3 | I_1/I_3 | I_1 | I_3 | I_1/I_3 | I_1/I_3 médio |
|------------------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|--------------------|
| 1.0 | 2.156 | 2.199 | 0.980 | 2.154 | 2.179 | 0.9885 | 0.9845 |
| 0.8 | 2.033 | 1.821 | 1.116 | 2.037 | 1.824 | 1.1168 | 1.1166 |
| 0.6 | 2.346 | 2.040 | 1.150 | 2.357 | 2.052 | 1.1486 | 1.1493 |
| 0.5 | 2.429 | 2.052 | 1.184 | 2.441 | 2.056 | 1.1872 | 1.1854 |
| 0.4 | 2.284 | 1.885 | 1.212 | 2.301 | 1.909 | 1.2053 | 1.2085 |
| 0.2 | 2.376 | 1.863 | 1.275 | 2.375 | 1.878 | 1.2646 | 1.2700 |
| 0.0 | 2.544 | 1.938 | 1.318 | 2.540 | 1.947 | 1.3046 | 1.3086 |